

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-231680

(43)Date of publication of application : 19.08.2003

(51)Int.Cl.

C07D301/12
C07D303/04
// C07B 61/00

(21)Application number : 2002-030737

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.2002

(72)Inventor : HIROTA SHOJI
HAGITANI KOJU

(54) METHOD FOR PRODUCING EPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an epoxy compound using a reagent available at a low cost.

SOLUTION: This method for producing the epoxy compound comprises reacting olefins with hydrogen peroxide in the presence of a tungsten oxide prepared by reacting a tungsten compound with the hydrogen peroxide, boric acids and a phase transfer catalyst. For example, tungsten metal, tungsten boride, tungsten carbide and tungsten sulfide are cited as the tungsten compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-231680
(P2003-231680A)

(43) 公開日 平成15年8月19日 (2003.8.19)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	タームコード* (参考)
C 0 7 D 301/12		C 0 7 D 301/12	4 H 0 3 9
303/04		303/04	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-30737 (P2002-30737)

(22) 出願日 平成14年2月7日 (2002.2.7)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 広田 将司

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 萩谷 弘寿

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

Fターム (参考) 4H039 CA63 CF10

(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価に入手可能な試剤を用いて、エポキシ化合物を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 タングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、ホウ酸類および相間移動触媒の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。タングステン化合物としては、例えばタングステン金属、ホウ化タングステン、炭化タングステン、硫化タングステン等が挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、ホウ酸類および相間移動触媒の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

【請求項2】 タングステン化合物が、タングステン金属、タングステンと第IIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物およびタングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項3】 第IIIb族元素が、ホウ素である請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項4】 第IVb族元素が、炭素である請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項5】 第Vb族元素が、リンである請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項6】 第VIb族元素が、酸素または硫黄である請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項7】 ホウ酸類が、ホウ酸またはホウ酸ナトリウムである請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エポキシ化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ化合物は、樹脂をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体等として重要な化合物であり、その製造方法としては、例えばオレフィン類を、 m -クロロ過安息香酸、過酢酸等の過酸やtert-ブチルヒドロペルオキシド等の有機酸化物を用いて酸化する方法が知られているが、比較的高価で、取扱いに注意を要する過酸や有機過酸化物を用いており、また反応後の後処理も面倒であるため、過酸や有機過酸化物を用いない製造方法の開発が望まれていた。

【0003】 一方で、過酸化水素は、安価で、取扱いが容易で、しかも反応後には無害な水となる、クリーンで優れた酸化剤として近年注目を集めており、オレフィン類と過酸化水素を反応させて、エポキシ化合物を製造する方法が種々報告されている。例えば α -アミノメチルホスホン酸、相間移動触媒およびタングステン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させてエポキシ化合物を製造する方法（特開平8-27136号公報）等が知られているが、高価で、吸湿性が高く、取扱いに注意を要する α -アミノメチルホスホン酸を用いなければならないという点で、工業的な観点からは、必ずしも十分満足し得る方法とはいえなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような状況のもと、本発明者らは、安価に入手可能な試剤を用いて、エポキシ化合物を製造する方法について、鋭意検討したところ、入手が容易なタングステン金属や硫化タングステン等のタングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、ホウ酸類および相間移動触媒の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることにより、エポキシ化合物が得られることを見だし、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、タングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、ホウ酸類および相間移動触媒の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 原料に用いられるオレフィン類は、分子内に一つ以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する化合物であればよく、該二重結合を形成する二つの炭素原子は、水素原子のほか、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。

【0007】 アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基等のアルコキシ基、後述するシリル基、後述するハロゲン原子等が挙げられる。

【0008】 アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等およびこれらフェニル基、ナフチル基等を構成する芳香環に、例えばアルキル基、アルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、例えばアセチル基、プロピオニル基等のアシル基等の置換基が置換した、例えば2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等が挙げられる。

【0009】 アラルキル基としては、前記したアルキル基と前記したアリール基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベ

ンジル基等が挙げられる。

【0010】シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のトリアルキルシリル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0011】また、オレフィン性炭素-炭素二重結合を構成する炭素原子の置換基が一緒になって、環構造の一部を形成していてもよく、環構造としては、例えばシクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロドデカン環等が挙げられる。もちろんかかる環構造は、前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記シリル基、前記ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0012】かかるオレフィン類としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、スチレン、4-(tert-ブチル)スチレン、アリルベンゼン、4-メトキシスチレン、サフロール、オイゲノール、3,4-ジメトキシ-1-アリルベンゼン等の一置換オレフィン、

【0013】例えば2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、2-メチル-1-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、2-ノネン、2-メチル-2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、5-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、メチレンシクロヘキサン、β-メチルスチレン、スチルベン、イソサフロール、イソオイゲノール、β-ビネン、ノルボルネン等の二置換オレフィン、

【0014】例えば2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、2-メチル-2-ヘプテン、1-メチルシクロペンテン、1-メチルシクロヘキセン、1-(tert-ブチル)シクロヘキセン、1-イソプロピルシクロヘキセン、2-カレン、3-カレン、α-ビネン等の三置換オレフィン、例えば2,3-ジメチル-2-ブテン、2,3,4-トリメチル-2-ペンテン等の四置換オレフィン等が挙げられる。

【0015】かかるオレフィン類の中には、幾何異性体

や光学異性体が存在するものがあるが、本発明には、単独の幾何異性体や光学異性体を用いてもよいし、幾何異性体の混合物や光学異性体の混合物を用いてもよい。

【0016】タングステン化合物としては、例えばタングステン金属、タングステンと第IIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物等の単独または混合物が挙げられる。

【0017】タングステンと第IIb族元素化合物としては、例えばホウ化タングステン等が、タングステンと第IVb族元素化合物とからなるタングステン化合物としては、例えば炭化タングステン等が、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばリン化タングステン、窒化タングステン等が、タングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば酸化タングステン、硫化タングステン、タングステン酸等が挙げられる。

【0018】かかるタングステン化合物の中でも、タングステン金属、ホウ化タングステン、炭化タングステン、硫化タングステンが好ましい。また、粒径の細かいタングステン化合物を用いることが、タングステン酸化物の調製をより容易にするという点で好ましい。

【0019】かかるタングステン化合物と過酸化水素とを反応させることにより、タングステン酸化物が調製される。過酸化水素としては、通常水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1~60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

【0020】タングステン酸化物を調製する際の過酸化水素の使用量は、タングステン化合物に対して、通常3モル倍以上、好ましくは5モル倍以上であり、その上限は特はない。

【0021】タングステン化合物と過酸化水素との反応は、通常水溶液中で実施される。もちろん例えばジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等の有機溶媒中または該有機溶媒と水との混合溶媒中で実施してもよい。

【0022】タングステン酸化物の調製時の調製温度は、通常-10~100℃である。

【0023】タングステン化合物と過酸化水素とを、水中もしくは有機溶媒中で反応させることにより、金属化合物の全部もしくは一部が溶解し、金属酸化物を含む均一溶液もしくは懸濁液を調製することができるが、該金属酸化物を、例えば濃縮処理等により調製液から取り出して、触媒として用いてもよいし、該調製液をそのまま触媒として用いてもよい。

【0024】タングステン化合物と過酸化水素との接触効率を向上させるため、タングステン酸化物調製液中でタングステン化合物が十分分散するよう攪拌しながら反応を行うことが好ましい。またタングステン化合物と過酸化水素の接触効率を高め、金属酸化物調製時の制御をより容易にするという点で、例えば粉末状のタングステン化合物等粒径の小さなタングステン化合物を用いることが好ましい。

【0025】ホウ酸類としては、例えばホウ酸、ホウ酸アンモニウム、例えばホウ酸ナトリウム等のホウ酸アルカリ金属塩、例えば過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸アルカリ金属塩等が挙げられる。かかるホウ酸類のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。また、例えばホウ酸アルカリ金属塩は、ホウ酸とアルカリ金属水酸化物とを反応させて調製したものをを用いてもよい。

【0026】ホウ酸類の使用量は、タングステン酸化物に対して、通常通常0.1~4モル倍、好ましくは0.3~2モル倍である。

【0027】かかるホウ酸類は、予め上記したタングステン酸化物調製の際に、用いてもよい。

【0028】相間移動触媒としては、例えば第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、大環状ポリエーテル類等が挙げられ、第四級アンモニウム塩が好ましい。

【0029】第四級アンモニウム塩としては、例えばトリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリオクチルエチルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリカプリルメチルアンモニウムクロリド、トリデシルメチルアンモニウムクロリド、トリヘキシルメチルアンモニウムクロリド、トリドデシルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、N-ラウリルピリジニウムクロリド、N-セチルピリジニウムクロリド、N-ラウリルピコリニウムクロリド等の第四級アンモニウムクロリド類、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、臭素イオンに代わった第四級アンモニウムブロミド類、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成す

る塩素イオンが、ヨウ素イオンに代わった第四級アンモニウムヨウダイド類、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、亜硫酸イオンに代わった第四級アンモニウム亜硫酸塩、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、硫酸イオンに代わった第四級アンモニウム硫酸塩、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、硫酸水素イオンに代わった第四級アンモニウム硫酸水素塩等が挙げられる。

【0030】第四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムブロミド等が、大環状ポリエーテル類としては、例えば12-クラウン-4、18-クラウン-6、ベンゾ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0031】かかる相間移動触媒を用いる場合のその使用量は、オレフィン類に対して、通常0.0005モル倍以上であり、その上限は特にないが、経済的な面を考慮すると、実用的には、オレフィン類に対して、1モル倍以下である。また、かかる相間移動触媒は、予め上記したタングステン酸化物調製の際に用いてもよい。

【0032】オレフィン類と反応させる過酸化水素としては、通常過酸化水素水が用いられる。もちろん過酸化水素/有機溶媒溶液を用いてもよい。過酸化水素もしくは過酸化水素/有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1~60重量%である。

【0033】過酸化水素の使用量は、オレフィン類に対して、通常0.8モル倍以上、好ましくは1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎても経済的に不利になりやすいため、実用的には、オレフィン類に対して、5モル倍以下、好ましくは3モル倍以下である。

【0034】金属酸化物触媒の使用量は、金属として、オレフィン類に対して、通常0.001~0.95モル倍、好ましくは0.005~0.1モル倍である。

【0035】オレフィン類と過酸化水素との反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中に行ってもよい。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えばヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、例えばジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグリム等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等が挙げられる。水溶媒または有機溶媒の使用量は特に制限されない。

【0036】本反応は、通常、タングステン酸化物、ホウ酸類、相間移動触媒、オレフィン類および過酸化水素を接触、混合させることにより行われ、その混合順序は特に制限されない。また、例えばタングステン化合物、

過酸化水素、ホウ酸類、相間移動触媒およびオレフィン類を接触、混合させて、タングステン酸化物の調製操作と、オレフィン類と過酸化水素との反応を、同時に行ってもよい。

【0037】反応温度は、通常0～130℃であり、通常常圧条件下で実施されるが、減圧あるいは加圧条件下で実施してもよい。

【0038】反応の進行と共に、エポキシ化合物が生成するが、かかる反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

【0039】反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、目的とするエポキシ化合物を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、エポキシ化合物を取り出すこともできる。取り出したエポキシ化合物は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常の精製方法によりさらに精製してもよい。

【0040】かくして得られるエポキシ化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、4, 4-ジメチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、3, 3-ジメチル-1, 2-エポキシブタン、シクロペンチルエチレンオキシド、シクロヘキシルエチレンオキシド、3-シクロヘキシル-1, 2-エポキシブタン、スチレンオキシド、4-(tert-ブチル)スチレンオキシド、3-フェニル-1, 2-エポキシブタン、4-メトキシスチレンオキシド、サフロールオキシド、3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシブタン、3-(3, 4-ジメトキシフェニル)-1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシペンタン、2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、2, 3-エポキシノナン、

【0041】2-メチル-1, 2-エポキシノナン、

3, 4-エポキシノナン、4, 5-エポキシノナン、5, 6-エポキシデカン、2-メチル-1, 2-エポキシウンデカン、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、4-メチルシクロヘキセンオキシド、シクロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロドデセンオキシド、β-メチルスチレンオキシド、スチルベンオキシド、イソサフロールオキシド、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシブタン、β-ビネンオキシド、ノルボルネンオキシド、2-メチル-2, 3-エポキシブタン、2-メチル-2, 3-エポキシペンタン、2-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 3-エポキシヘキサ-4-エン、2-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロペンタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレンオキシド、α-ビネンオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、2, 3, 4-トリメチル-2, 3-エポキシペンタン等が挙げられる。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0043】実施例1

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50℃で15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、ホウ酸0.025g、水酸化ナトリウム0.064gおよび水0.25mLからなるホウ酸ナトリウム水溶液を添加し、3分攪拌した後、これに、シクロオクテン4.4g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90℃で4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は、62%であった（シクロオクテン基準）。

【0044】比較例1

実施例1において、ホウ酸0.025g、水酸化ナトリウム0.064gおよび水0.25mLからなるホウ酸ナトリウム水溶液を用いない以外は実施例1と同様に実施して、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は、26%であった（シクロオクテン基準）。

【0045】実施例2

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50℃で15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、ホウ酸0.025g、水酸化ナトリウム0.064gおよび水0.25mLからなるホウ酸ナトリウム水溶液を添加し、3分攪拌した後、これに、1-オクテン4.5g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90℃で4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、1,2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、1,2-エポキシオクタンの収率は、27%であった（1-オクテン基準）。

【0046】比較例2

実施例2において、ホウ酸0.025g、水酸化ナトリウム0.064gおよび水0.25mLからなるホウ酸ナトリウム水溶液を用いない以外は実施例2と同様に実施して、1,2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、1,2-エポキシオクタンの収率は、1%であった（1-オクテン基準）。

【0047】実施例3

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50℃で15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、ホウ酸0.025g、水酸化ナトリウム0.064gおよび水0.25mLからなるホウ酸ナトリウム水溶液を添加し、3分攪拌した後、これに、3-カレン5.5g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶

液を仕込み、内温70℃で4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却し、分液処理し、3-カレンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、3-カレンオキシドの収率は、19%であった（3-カレン基準）。

【0048】比較例3

実施例3において、ホウ酸0.025g、水酸化ナトリウム0.064gおよび水0.25mLからなるホウ酸ナトリウム水溶液を用いない以外は実施例3と同様に実施して、3-カレンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、3-カレンオキシドの収率は、1%であった（3-カレン基準）。

【0049】実施例4

実施例1において、タングステン金属に代えてホウ化タングステンをを用いる以外は実施例1と同様に実施することにより、シクロオクテンオキシドが得られる。

【0050】実施例5

実施例1において、タングステン金属に代えて炭化タングステンをを用いる以外は実施例1と同様に実施することにより、シクロオクテンオキシドが得られる。

【0051】実施例6

実施例1において、タングステン金属に代えて硫化タングステンをを用いる以外は実施例1と同様に実施することにより、シクロオクテンオキシドが得られる。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、入手が容易タングステン金属などのタングステン化合物、ホウ酸類、過酸化水素と相間移動触媒とから、容易に調製できる金属酸化物触媒を用いることにより、オレフィン類と過酸化水素との反応により、エポキシ化合物が得られるため、工業的に有利である。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080469

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl. C07D301/12
C07D301/32
C07D303/04
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-149699

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 18.05.2001

(72)Inventor : NINOMIYA KOHEI
SUGIMOTO TSUNEMI
KUGIMOTO JUNICHI
YAMANAKA MITSUO
KAIISO KOJI

(30)Priority

Priority number : 2000202688

Priority date : 04.07.2000

Priority country : JP

(54) PURIFICATION PROCESS OF REACTION MIXTURE OF 1,5,9- CYCLODODECATRIENE EPOXIDATION REACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for purifying a reaction mixture from which 1,2-epoxy-5,9-cyclododecadiene can be separated by distillation, obtained from epoxidation of 1,5,9-cyclododecatriene with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst comprising a tungsten compound, a quaternary onium salt and a mineral acid.

SOLUTION: At least the oil layer in the epoxidation reaction mixture of 1,5,9-cyclododecatriene including the objective product, 1,2-epoxy-5,9- cyclododecadiene, the catalyst components, unreacting hydrogen peroxide and 1,5,9-cyclododecatriene is treated with an aqueous alkali. The oily layer may be separated before or after the alkali treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office